

## CYCLOSILAZANE MIT BOR, GERMANIUM, ZINN, ARSEN ODER ANTIMON ALS WEITEREN RINGGLIEDERN\*

ULRICH WANNAGAT\*\*, ERICH BOGUSCH UND ROLF BRAUN\*\*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität. Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juni 1969)

### SUMMARY

Reaction of 1,3-bis(methylamino)pentamethyldisilazane (after metallation or in presence of triethylamine) with dichloro derivatives of B, Ge, Sn, As and Sb yields novel, six-membered inorganic ring systems.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan nach Metallierung oder in Gegenwart von Triäthylamin führt mit Dichlor-Derivaten des Bors, Germaniums, Zinns, Arsens und Antimons zu neuartigen, sechsgliedrigen anorganischen Ringsystemen.

1,3-Bis(alkylamino)disilazane<sup>1</sup> hatten sich als vorzügliche Bausteine zur Synthese von Cyclotrisilazanen erwiesen, in denen die Substituenten mannigfach variiert waren, so in 1-, in 2- oder in 2,6-Stellung<sup>2</sup>. Durch Übertragung des Synthesprinzips auf andere Elemente liess sich erstmals eine Reihe von anorganischen Ringsystemen aufbauen, in denen ein Siliciumatom des Cyclotrisilazans durch Bor, Germanium, Zinn, Arsen oder Antimon ersetzt war:



Zur Synthese dieser neuen Ringsysteme (Tabelle 1) wurden einerseits 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan, andererseits die betreffenden Elementchloride oder auch Organylelementdichloride eingesetzt. Die Umsetzung erfolgte (a) nach zweifacher Metallierung des Disilazans<sup>1</sup> oder auch, da bei dieser Methode teilweise unübersichtliche Redoxvorgänge auftraten, (b) in Gegenwart von Triäthylamin

\* 85. Mitteilung der Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 84. Mitt. siehe Ref. 2.

\*\* Sonderdrucke über U.W., D-33 Braunschweig (Germany), Pockelsstr. 4.

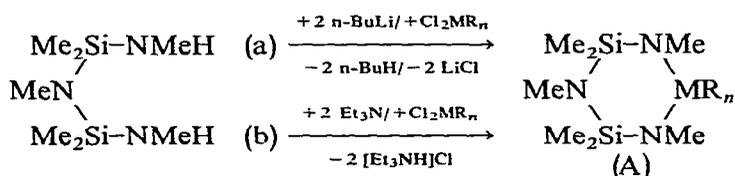
\*\*\* Mit Auszügen aus den Dissertationen E. Bogusch, Techn. Hochschule Graz 1966, und R. Braun, Techn. Univ. Braunschweig 1969.

TABELLE I

SYNTHESE DER 5-SUBSTITUIERTEN 1,1,2,3,3,4,6-HEPTAMETHYL-1,3-DISILA-5-METALLA-2,4,6-TRIAZACYCLO-HEXANE (A)

Lfd. Nr.	MR <sub>n</sub>	Meth.	Ausb. (%)
(I)	BPh <sup>3</sup>	(a)	58
(II)	GeCl <sub>2</sub>	(b)	68
(III)	Ge-n-Bu <sub>2</sub> <sup>3</sup>	(a)	52
(IV)	SnCl <sub>2</sub>	(a)	55
(V)	Sn-n-Bu <sub>2</sub>	(a)	79
(VI)	AsCl	(a)	38
		(b)	73
(VIII)	SbCl	(a)	5
		(b)	61

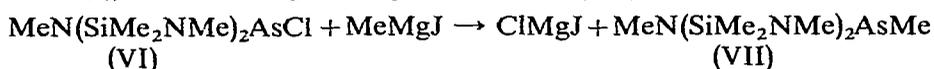
als Chlorwasserstoffacceptor:



Bei den Umsetzungen wurden niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe als Reaktionsmedien eingesetzt und das Verdünnungsprinzip beachtet. Analoge Versuche mit BeCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, OPCl<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub> oder Et<sub>2</sub>Zn blieben vorerst erfolglos. Hier schoben sich nicht weiter aufgeklärte Polymerisationsvorgänge in den Vordergrund.

Methode (b) lief bereits bei Raumtemperatur unter den genannten guten Ausbeuten ab.

Das Chlorarsenderivat (VI) liess sich mit Methylmagnesium-jodid glatt (Ausbeute 60%) in das analoge Methylarsenderivat (VII) überführen:



Schmelz- und Siedepunkte der neu dargestellten Verbindungen,—und wo bei Raumtemperatur möglich, auch Brechungsindices und Dichten—, sind in Tabelle zusammengestellt.

Alle halogenhaltigen Derivate von (A) zersetzen sich heftig mit Wasser oder Methanol; sie sind vor atmosphärischer Feuchtigkeit zu schützen und vorteilhaft in Ampullen unter N<sub>2</sub> in der Kühltruhe aufzubewahren. Alle Derivate lösen sich leicht in inerten organischen Solventien wie Petroläther, Benzol oder Diäthyläther. Nur das Antimonderivat (VIII) zersetzte sich bei Umkristallisationsversuchen aus Petroläther/Äther, langsam sogar in abgeschlossenen Gefässen. Wir haben es vorgezogen auch die übrigen festen Derivate nur durch Vakuumdestillation, nicht durch Umkristallisieren zu reinigen. Aus den bei der Destillation erhaltenen, oft stark lichtbrechenden Schmelzen kristallisieren die Derivate von (A) in der Regel nadelförmig und farblos.

Die IR-Spektren von (A) im Bereich 200–4000 cm<sup>-1</sup> unterscheiden sich deutlich

TABELLE 2

PHYSIKALISCHE DATEN DER 5-SUBSTITUIERTEN 1,1,2,3,3,4,6-HEPTAMETHYL-1,3-DISILA-5-METALLA-2,4,6-TRIAZACYCLOHEXANE (A)

Lfd. Nr.	M	R	n		Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
(I)	B	Ph	1	5-Phenyl-5-bora-	59 <sup>a</sup>	89-90/0.2		
(II)	Ge	Cl	2	5,5-Dichloro-5-germa-	47 <sup>a</sup>	98-99/3		
(III)	Ge	n-Bu	2	5,5-Dibutyl-5-germa-		98-100/0.05	1.4735	1.0260 <sup>c</sup>
(IV)	Sn	Cl	2	5,5-Dichlor-5-stanna-	38-39 <sup>b</sup>	109-110/1		
(V)	Sn	n-Bu	2	5,5-Dibutyl-5-stanna-		122/1	1.4900	1.1225
(VI)	As	Cl	1	5-Chlor-5-arsa-	2-3	78-80/0.2	1.5160	1.2283
(VII)	As	Me	1	5-Methyl-5-arsa-	35	67/0.8		
(VIII)	Sb	Cl	1	5-Chlor-5-stiba-	62	111-113/1		

<sup>a</sup> Aus Petroläther. <sup>b</sup> Unter Zersetzung. <sup>c</sup>  $MR_L$  ber.: 107.7, gef.: 106.8.

von denen der reinen Cyclotrisilazane. So fehlt in ihnen die zwischen  $610$  und  $620\text{ cm}^{-1}$  liegende SiN-Bande des  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ringsystems. Die durch Einbau eines Heteroatoms gestörte Folge SiNSiN... im Ring führt zu isolierten SiNSi-Schwingungen und damit zu einem komplizierten System von Banden im Bereich  $850$  bis  $950\text{ cm}^{-1}$ .

Für die Heteroatome charakteristische Schwingungen konnten in einigen Fällen erkannt werden: so in (VI) mit  $500$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{NAsN})$ ],  $412$  und  $375\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}(\text{NAsN})$  bzw.  $\nu(\text{AsCl})$ ], in (II) mit  $534$  und  $424$  [ $\nu_{\text{as}}$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{NGeN})$ ] sowie  $400$  und  $385\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{GeCl}_2)$ ] oder in (IV) mit  $503$  und  $387$  [ $\nu_{\text{as}}$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{NSnN})$ ] sowie  $365$  und  $343\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{SnCl}_2)$ ].

Protonenresonanzspektren wurden nur zur Bestätigung der Strukturen der Verbindungen (III) und (VII) herangezogen; Lage und Intensität der Signale waren damit in Einklang: für (VII)  $\tau$  9.96/9.92 [Dublett;  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ]; 8.77 ( $\text{AsCH}_3$ ); 7.55 ( $\text{Si}_2\text{NCH}_3$ ); 7.30 ppm ( $\text{SiAsNCH}_3$ ); für (III)  $\tau$  9.73 [ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ]; 752 ( $\text{Si}_2\text{NCH}_3$ ); 7.46 ppm ( $\text{SiGeNCH}_3$ ); ferner Multipletts für  $\text{C}_4\text{H}_9$  bei 9 und 8.5 ppm.

## EXPERIMENTELLER TEIL

1,1,2,3,3,4,6-Heptamethyl-5-chlor-1,3-disila-5-arsa-2,4,6-triazacyclohexan (VI):

(a). Zu einer Lösung von 20.5 g (0.1 Mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethyl-disilazan (=BPD) in 600 ml Petroläther ( $40/60^\circ$ ) werden 83 g (0.2 Mol) einer 15-proz. Butyllithium-Lösung in niedrigsiedendem Petroläther getropft. Nach Zugabe der halben Menge an Butyllithium setzt die Bildung eines weissen Niederschlags ein. Zur vollständigen Entfernung des entstandenen Butans wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt und dabei stark gerührt. Nach Erkalten lässt man zu der Suspension 18 g (0.1 Mol) frisch destilliertes  $\text{AsCl}_3$  zu tropfen und rührt unter Rückflusserhitzen weitere 5 Stdn. lang. Man filtriert den dunkelgrau gewordenen Niederschlag unter  $\text{N}_2$  ab, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert vorsichtig über eine Widmerkolonne im Ölpumpenvakuum. 12 g (38%) an (VI) gehen über; es verbleiben grössere Menge eines schwarzen, übelriechenden Destillationsrückstands.

(b). Zu einer Lösung von 20.5 g (0.1 Mol) BPD und 25 g (0.25 Mol) frisch destilliertem und über Na getrocknetem Triäthylamin in 600 ml Petroläther ( $40/60^\circ$ )

werden bei  $-78^{\circ}$  18 g (0.1 Mol)  $\text{AsCl}_3$  getropft. Es fällt sofort ein dichter, voluminöser weisser Niederschlag. Man rührt 4 Stdn. bei tiefer Temperatur weiter, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert unter  $\text{N}_2$ , zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im Ölpumpenvakuum über eine Widmerkolonne. Es fallen 23 g (73%) (VI) an. Wesentliche Mengen an Zersetzungs- oder Nebenprodukten werden nicht beobachtet.

Die Verbindungen (I), (II), (III), (IV), (V) und (VIII) wurden in analoger Weise, —wie zuvor angegeben entweder über (a) oder (b)—, dargestellt, das Dichlorelementderivat (0.1 Mol) dabei meist in 50 ml Petroläther gelöst zugetropft. Die Methode (a) versagte weitgehend bei (VIII) (starke Redoxwirkung), die Methode (b) völlig bei (IV) (vermutlich infolge Adduktbildung zwischen  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Et}_3\text{N}$ ).

1,1,2,3,3,4,5,6-Oktamethyl-1,3-disila-5-arsa-2,4,6-triazacyclohexan (VII):

Zu der Grignardverbindung aus 2.4 g (0.1 g-Atom) Mg-Spänen und 14.1 g Methyljodid in 100 ml Äther lässt man langsam eine Lösung von 32 g (0.1 Mol) (VI) in 100 ml Äther zutropfen. Die Reaktion setzt sofort exotherm ein. Man erhitzt weitere 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluss, gibt nach Erkalten unter starkem Rühren 100 ml THF zu, filtriert den voluminösen, hellgrauen Niederschlag ab, zieht auch das Lösungsmittel ab und destilliert mehrfach fraktioniert über eine kurze Vigreuxkolonne im Ölpumpenvakuum. Es fallen 17 g (60%) (VII) an.

Die Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen (I) bis (VIII) sind in Tabelle 3 erfasst. Die Si-Analyse wurde durch die Anwesenheit der Elemente B, Ge, Sn, As oder Sb leicht gestört; die Werte liegen etwas höher als üblich. Grössere Schwierigkeiten bildete die quantitative Erfassung der genannten "Hetero" elemente.

TABELLE 3

ANALYSEDATEN DER VERBINDUNGEN (I) BIS (VIII)

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. <sup>a</sup> gef. (ber.)	C (%) gef. (ber.)	H (%) gef. (ber.)	N (%) gef. (ber.)	Si (%) gef. (ber.)	Cl (%) gef. (ber.)
(I)	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{BN}_3\text{Si}_2$	289 (291.37)	53.45 (53.58)	9.10 (9.00)	14.21 (14.42)	19.00 (19.28)	
(II)	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{GeN}_3\text{Si}_2$	363 (346.98)	23.88 (24.23)	6.29 (6.10)	11.75 (12.11)	17.13 (16.19)	20.23 (20.44)
(III)	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{GeN}_3\text{Si}_2$	380 (390.28)	45.52 (46.16)	9.80 (10.07)	10.55 (10.77)	14.65 (14.40)	
(IV)	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Si}_2\text{Sn}$	376 (393.08)	21.01 (21.39)	6.02 (5.39)	10.44 (10.69)	15.01 (14.29)	17.71 (18.04)
(V)	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Sn}$	434 (436.38)	41.19 (41.29)	9.29 (9.00)	9.44 (9.63)	13.21 (12.88)	
(VI)	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{AsClN}_3\text{Si}_2$	321 (313.82)	26.66 (26.79)	6.74 (6.75)	13.00 (13.39)	18.93 (17.91)	10.95 (11.29)
(VII)	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{AsN}_3\text{Si}_2$	302 (293.39)	32.44 (32.75)	8.33 (8.25)	14.16 (14.32)	19.89 (19.15)	
(VIII)	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{SbSi}_2$	346 (360.67)	23.51 (23.31)	5.56 (5.87)	12.08 (11.66)	15.70 (15.22)	10.38 (10.18)

<sup>a</sup> Ebullioskop. in Äther.

Die Abweichungen von den theoretischen Werten betragen bis zu 3% absolut. An der Zusammensetzung der Verbindungen (I) bis (VIII) gibt es jedoch im Hinblick auf die Totalanalyse keine Zweifel.

## DANK

Unser Dank gilt für die Überlassung des Dimethyldichlorsilans Herrn Prof. H. Jonas, Leverkusen, des Dibutyldichlorgermans Herrn Dr. G. M. van der Want, Utrecht, sowie des Germaniumtetrachlorids Herrn Prof. J. Feiser, Goslar. Wir danken ferner dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

## LITERATUR

- 1 K. LIENHARD UND E. G. ROCHOW, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 638; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1964) 307.
- 2 U. WANNAGAT, O. SMREKAR UND R. BRAUN, *Monatsh. Chem.*, (im Druck).
- 3 Vorläufige Mitt.: U. WANNAGAT, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 263.

*J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 367-371